

北海道内の水道水質検査機関を対象とした 臭素酸に関する外部精度管理について

Round Robin Test for Determination of Bromate
on the Tap Water Inspectional Laboratories in Hokkaido

伊藤八十男 千葉 真弘 泉 敏彦

Yasoo ITOH, Masahiro CHIBA and Toshihiko IZUMI

Key words : round robin test (外部精度管理) ; bromate (臭素酸) ; tap water (水道水) ; Hokkaido (北海道)

水道水に係る水質試験の結果は、その安全性を保証する基礎となるとともに、水道施設の適正な維持管理のうえでも重要である。従って、水質試験により得られた値は正確で信頼性の高いことが絶対的条件であり、水道水質試験を行う検査機関にあっては、採水から分析に至る全過程における精度管理の必要性が指摘されている¹⁾。

北海道は、平成6年9月、水道水質の適正な管理と計画的な水質検査や精度管理の実施等に係る「北海道水道水質管理計画」(平成17年3月改定)を策定した。この計画を円滑に推進するため、水道水質基準全項目試験を実施可能な道内の水質検査機関による「北海道水道水質管理協議会」が設立された。

同協議会は、平成7年度より当所飲料水衛生科を指導機関として、水道水質基準全項目試験を行っている検査機関を対象に外部精度管理を実施している。この目的は、各検査機関において採用されている分析方法、測定条件、得られた分析値の精度及び正確さの実態等を把握することにより、個々の分析担当者はもとより、参加機関全体の分析技術の向上を図るとともに、道内の水道水質に係る試験検査結果の信頼性を確保することである。本報告は、平成19年度に実施された臭素酸についての外部精度管理の結果をまとめたものである。

方 法

1. 実施方法

各検査機関は、精度管理用統一試料(以下、統一試料という)について、平成19年度外部精度管理実施要領に従って分析を行い、その結果等を当所あてに報告した。当所は各検査機関からの報告内容を取りまとめ統計的解析を行ったうえ、全体の結果を北海道水道水質管理協議会に報告した。

2. 参加検査機関及び実施時期

本外部精度管理に参加した検査機関は、水道事業者12、水道用水供給事業者2及び水道法第20条に基づく登録検査機関11の計25機関である。

統一試料は平成20年1月下旬に関東化学㈱(東京)から各検査機関が購入し、結果等の報告期限は同年2月22日とした。

3. 統一試料及び設定濃度

統一試料は、臭素酸カリウムの水溶液である。統一試料中の臭素酸イオン濃度は、0.0045 mg/Lとした。臭素酸の水道水質基準は、臭素酸イオンとして0.01 mg/L以下である²⁾。

統一試料の調製は関東化学㈱に依頼し、臭素酸イオン濃度は同社により保証されている。統一試料の調製方法は次のとおりである。関東化学㈱製市販品である臭素酸イオン標準原液(1,000 mg/L、イオンクロマトグラフィー用)45 mLを超純水で希釈混合して1 Lとした後、その10 mLを超純水でさらに2段階に希釈して10,000倍希釈溶液5 Lを調製し、100 mL容褐色ガラスびんに分注・密栓した。

当所において、統一試料3本についてその臭素酸イオンを定量したところ、 0.00453 ± 0.00006 mg/L(変動係数1.3%)であった。また、外部精度管理の実施に先立ち、統一試料と同一組成の水溶液を冷蔵保存した場合の臭素酸イオン濃度の安定性を調べた。調製後14~62日間にわたり週1度の測定を行った結果、0.0045 mg/Lの臭素酸イオン濃度は、5°Cの冷蔵保存において調製後少なくとも2ヵ月間は変化しないことが確認された。

なお、統一試料のラベルには保存条件として「要冷蔵0~6°C」と記載し、各検査機関に対しては統一試料の入手後直ちに冷蔵保存するよう指示した。

4. 分析方法、測定回数及び結果の報告

分析方法は、厚生労働省告示³⁾及び上水試験方法⁴⁾に示された方法を基本とし、各検査機関が日常採用している方法により分析・測定を行うこととした。

測定は5回の併行測定とし、得られた5回の分析値及び平均値、分析手順、機器の測定条件等を、当所で定めた様式により報告するよう指示した。

結果及び考察

臭素酸の分析は、25全検査機関においてイオンクロマトグラフ・ポストカラム吸光光度法により行われた。この方法は、検液をイオンクロマトグラフに注入して臭素酸イオンを他の陰イオン類から分離し、カラム流出液に硫酸酸性の臭化カリウム溶液を連続的に加えて臭素酸イオンを三臭化物イオンへと変換し、これに由来する波長268 nm付近の吸光度を測定して定量するものである。

各検査機関から報告された統一試料についての、それぞれ5回の分析値の平均値（以下、測定値という）、変動係数、回収率及びZスコアをTable 1に示す。各測定値についてGrubbsの方法⁵⁾により異常値の検定（有意水準5%）を行った。その結果、3機関（No.1, 17及び19）における測定値が異常値と判定された。

厚生労働省通知⁶⁾では、臭素酸の試験にあたり変動係数で10%以内の精度を確保することとされている。各検査機関の5回の分析値から算出された検査機関内変動係数は、最大でも6.7%であり、各検査機関内での臭素酸分析の併行精度は、概ね良好に保持されていたと考えられる。

一方、各検査機関の測定値から算出した検査機関間変動係数は、13.4%であった。異常値と判定された3機関の測定値を除外した場合の検査機関間変動係数は2.5%であった。

回収率（測定値/設定濃度）についての評価基準を90～110%とすると、25検査機関中、その測定値が異常値と判定された3機関を除く22機関の回収率が評価基準内にあった。

分析精度の相対的な判定に有効とされる指標に、Zスコアがある⁷⁾。各測定値の全測定値の中における相対的位置（中央値からのずれ）を示すものであり、その値の絶対値により測定値を評価する。本外部精度管理においては、17機関が「満足」（ $|Z| \leq 2$ ）と評価され、「質疑あり」（ $2 < |Z| < 3$ ）が5機関、「不満足」（ $|Z| \geq 3$ ）が3機関であった。「不満足」と評価された検査機関は、いずれもその測定値がGrubbsの方法により異常値と判定された機関である。「質疑あり」とされた5検査機関のZスコアは、-2.7または2.7という値であるが、その測定値は0.0043 mg/Lまたは0.0047 mg/Lであり、誤差率は±4.4%に過ぎない。これら5機関の測定値は、その誤差率を考慮すると、実質的には良好な値であるとしてよいと考えられる。

測定値が異常値と判定され、Zスコアから「不満足」と評価された3検査機関から報告された分析手順、機器の測

Table 1 Results of Bromate Determination in Each Laboratory

Laboratory No	Bromate (mg/L)	C.V. (%)	Recovery (%)	Z score
1	0.0034*	6.7	75.6	-14.8
2	0.0045	0.0	100.0	0.0
3	0.0045	1.2	100.0	0.0
4	0.0047	1.8	104.4	2.7
5	0.0045	1.0	100.0	0.0
6	0.0043	1.3	95.6	-2.7
7	0.0045	0.0	100.0	0.0
8	0.0045	2.2	100.0	0.0
9	0.0043	1.6	95.6	-2.7
10	0.0045	2.2	100.0	0.0
11	0.0044	2.3	97.8	-1.3
12	0.0045	5.7	100.0	0.0
13	0.0044	2.5	97.8	-1.3
14	0.0044	6.1	97.8	-1.3
15	0.0047	1.2	104.4	2.7
16	0.0043	1.3	95.6	-2.7
17	0.0035*	2.4	77.8	-13.5
18	0.0046	1.9	102.2	1.3
19	0.0070*	3.7	155.6	33.6
20	0.0045	1.0	100.0	0.0
21	0.0045	2.0	100.0	0.0
22	0.0046	2.5	102.2	1.3
23	0.0044	2.9	97.8	-1.3
24	0.0044	1.0	97.8	-1.3
25	0.0045	0.0	100.0	0.0
Average	0.0045	—	100.0	—
C.V.(%)	13.4	—	—	—

Results of bromate determination were expressed as mean values of 5 runs. C.V.; Coefficient of variation.

*Outliers by Grubbs' significance test of outlying observations.

定条件等は、他の機関とほぼ同様であり、それらの情報から誤差の要因を特定することはできなかった。しかし、分析結果報告書とともに提出されたクロマトグラムをみると、最も大きなZスコアを示した機関No.19のクロマトグラムでは、臭素酸のピークの近傍に由来不明のピークが出現していた。この不明ピークは、ブランク及び標準溶液のみならず、統一試料の測定時にも出現していた。その大きさは統一試料中の臭素酸ピークとほぼ同程度であり、臭素酸とのピークの分離が不完全であるため、データ解析時のピーク面積計算に適切さを欠き、正確な定量が行われなかったものと考えられた。

本外部精度管理においてZスコアから「不満足」と評価された3検査機関に対して、北海道水道水質管理協議会事務局より誤差要因の検討と、検討結果についての回答を求めた。以下はその回答の概要である。

機関No.1：臭素酸とシアンの分析を、同一装置により切り替えて行っていたが、シアン分析後の洗浄が不十分であったことが誤差の原因と考えられた。新たにシアン分析装置を購入し、臭素酸用とシアン用とをそれぞれ専用とし

て運用することとした。(水質基準項目であるシアン化物イオン及び塩化シアンの試験方法も臭素酸と同様のイオンクロマトグラフ・ポストカラム吸光光度法であり、同一装置での測定は可能であるが、使用する分離カラム、溶離液、反応液等が異なる。)

機関 No.17：臭素酸ピーク近傍のベースラインの乱れにより面積計算に誤差を生じた。メーカーによる修理メンテナンスにより改善を図った。

機関 No.19：過去に高濃度の亜塩素酸を含む試料を測定した際に分離カラムが亜塩素酸に汚染され、測定時に亜塩素酸のピークが出現して臭素酸のピークと重なったため、本来より大きな面積値となったことが誤差の原因と考えられた。より分離能の高いカラムと交換することにより、改善された。

3 検査機関からの回答では、測定機器の保守管理の不備、ピーク面積計算の不適切さ等が誤差の原因とされている。分離カラムや反応液等の交換時における流路の十分な洗浄は分析以前の基本的な作業であり、分離カラムの汚染による妨害ピークの出現は、ブランクを測定すれば確認できることである。また、ベースラインの乱れや変動が大きく面積計算に支障があると思われる場合には、当該試料について再測定するなどの配慮が必要である。

臭素酸は、実際の水道水試料で検出されることがほとん

どない成分であるため、測定機器の扱い等について無意識のうちに注意力が低下する可能性がある。検出事例の少ない成分であるほど、定期的な内部精度管理を行うなど、水質試験結果の信頼性確保に努めるべきである。

文 献

- 1) 厚生省生活衛生局水道環境部長通知衛水第 265 号「水道法の施行について等の一部改正について」、平成 4 年 12 月 21 日
- 2) 厚生省令第 101 号「水質基準に関する省令」、平成 15 年 5 月 30 日
- 3) 厚生労働省告示第 261 号「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」、平成 15 年 7 月 22 日、平成 21 年 3 月 6 日最終改正
- 4) 厚生省生活衛生局水道環境部監修：上水試験方法 2001 年版、日本水道協会、東京、2001、pp.274-277
- 5) JIS Z8402-2、測定方法及び測定結果の精確さ（真度及び精度）第 2 部 標準測定方法の併行精度及び再現精度を求めるための基本的方法（1999）
- 6) 厚生労働省健康局水道課長通知健水発第 1010001 号「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について」、平成 15 年 10 月 10 日
- 7) 厚生科学審議会答申厚科審第 5 号「水道法第 4 条第 2 項の規定に基づき定められる水質基準の見直しを行うことについて（答申）」別添資料 3「水質基準の見直し等について」、平成 15 年 4 月 28 日、p.57